

EPOXY RESIN COMPOSITION

11. W1292-02

Patent number: JP61190521
Publication date: 1986-08-25
Inventor: OTSUKA MASAHIKO; others: 02
Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD
Classification:
- international: C08G59/40
- european:
Application number: JP19850029971 19850218
Priority number(s):

Abstract of JP61190521

PURPOSE: To provide a one-pack type epoxy resin composition having excellent storage stability at normal temperature, curable in a short time by heating, and suitable as an adhesive, paint, electrically insulating material, etc., by surface-treating a powdery hardening agent to raise the melting point, and compounding the hardening agent to an epoxy resin.

CONSTITUTION: The objective composition is composed of (A) an epoxy resin and (B) an epoxy resin hardener obtained by treating the surface of a powdery epoxy resin hardener having a melting point of 50-150 deg.C (e.g. m-phenylenediamine) with a surface-treating agent (e.g. formic acid) to raise the melting point of the agent by 5-50 deg.C. The amount of the hardener B is preferably 0.1-50pts.wt. per 100pts.wt. of the resin A.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-190521

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)8月25日

C 08 G 59/40

6946-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 エポキシ樹脂組成物

⑯ 特 願 昭60-29971

⑰ 出 願 昭60(1985)2月18日

⑱ 発 明 者	大 塚	雅 彦	富士市蚊島2番地の1	旭化成工業株式会社内
⑱ 発 明 者	石 村	秀 一	富士市蚊島2番地の1	旭化成工業株式会社内
⑱ 発 明 者	山 村	英 夫	富士市蚊島2番地の1	旭化成工業株式会社内
⑲ 出 願 人	旭化成工業株式会社			大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
⑳ 代 理 人	弁理士 星 野 透			

明 細 書

1. 発明の名称

エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1). エポキシ樹脂と

(2). 融点が50〜150℃の粉末状エポキシ樹脂用硬化剤に表面処理剤を加えて表面処理することによつて、表面処理後の融点が表面処理前の融点に比べて5〜50℃高いエポキシ樹脂用硬化剤とからなるエポキシ樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は1成分型エポキシ樹脂組成物に関するものである。さらに詳しく言えば、常温での貯蔵安定性がすぐれ、かつ加熱硬化条件において短時間で硬化してすぐれた硬化性能を与える1成分型エポキシ樹脂組成物に関するものである。

〔従来の技術〕

エポキシ樹脂はその硬化物のすぐれた物性から接着剤、塗料、積層、成型等の多方面に用いられ

ている。現在一般に用いられているエポキシ樹脂組成物は、使用時にエポキシ樹脂と硬化剤の2成分を混合する、いわゆる2成分型のものである。2成分型エポキシ樹脂組成物は室温で硬化しうる反面、エポキシ樹脂と硬化剤を別に保管し、必要に応じて両者を計量・混合した後使用せねばならないために、保管や取扱いが煩雑である。その上、可使時間が限られているため大量に混合しておくことができず、大量に使用する時は配合頻度が多くなり、能率の低下を免れないという欠点がある。

これら2成分型エポキシ樹脂組成物の欠点を解決する目的で、これまでにいくつかの1成分型エポキシ樹脂組成物が提案されている。例えば、BF₃・アミン錯体、アミン塩、ケタミン化合物、ジシアンジアミド等の潜在性硬化剤をエポキシ樹脂に配合したものがあるが、貯蔵安定性のすぐれているものは硬化に高温を必要とし、また比較的低温で硬化できるものは貯蔵安定性が劣るという欠点があり、実用上満足されるものではない。そのほか、エポキシ樹脂とアミン系硬化剤を混合し、

直ちに冷凍して反応の進行を停止させたもの、アミン系硬化剤をマイクロカプセル化してエポキシ樹脂中に分散させたもの、モレキュラーシーブに硬化剤を吸着させて硬化剤とエポキシ樹脂との接触を抑制したもの等がある。冷凍型式のものは製造・保管のコストが著しく高い。マイクロカプセル型式は現状においてカプセルの安定性が不十分であり、製造コストも高く実用化に至っていない。モレキュラーシーブ型式は水分に対して不安定であり、特殊な分野で使用されているにすぎない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

このように、従来提案されている1成分型エポキシ樹脂組成物はいずれも貯蔵安定性および硬化性に実用上の問題点を有しており、両性能のバランスのとれた1成分型エポキシ樹脂組成物の出現が大いに要望されていた。

本発明者らは、このような従来の1成分型エポキシ樹脂組成物の持つ欠点を克服し、しかも1成分型としての利点を十分に生かすことができるエポキシ樹脂組成物を開発すべく鋭意研究を重ね、

れるグリシジルエーテルエステル、あるいはフタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエステル、あるいは4-ジアミノジフェニルメタンやm-アミノフェノールなどとエピクロルヒドリンを反応させて得られるグリシジルアミン化合物、さらにはエポキシ化ノボラック樹脂、エポキシ化クレゾールノボラック樹脂、エポキシ化ポリオレフィン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましいエポキシ樹脂は、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルである。また、エポキシ樹脂中の加水分解性塩基は貯蔵安定性および硬化性に大きく影響を及ぼすため、望ましくは300ppmを超えないものがよい。さらに好ましくは50ppmを超えないものである。

本発明に使用される第2成分の融点が50~150℃の粉末状エポキシ樹脂用硬化剤（以下表面処理前硬化剤と略）は、50~150℃の融点の硬化剤を粉砕することにより得られる。表面処理前硬化剤の融点が50℃以下の場合、粉末状の表面処理前硬化剤が貯蔵時に凝集し易く、取扱いが困難とな

本発明をなすに至つたものである。

〔問題点を解決するための手段〕

すなわち本発明は、(1)エポキシ樹脂と(2)融点が50~150℃の粉末状エポキシ樹脂用硬化剤に表面処理剤を加えて表面処理することによつて、表面処理後の融点が表面処理前の融点に比べて5~50℃高いエポキシ樹脂用硬化剤とからなるエポキシ樹脂組成物に関するものである。

以下に本発明にかかわるエポキシ樹脂組成物についてさらに詳細に説明する。

本発明に使用される第1成分のエポキシ樹脂は、平均して1分子当たり2個以上のエポキシ基を有するものであれば特に制限はない。例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、カテコール、レゾルシン等の多価フェノール、またはグリセリンやポリエチレングリコールのような多価アルコールとエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエーテル、あるいはp-オキシ安息香酸、β-オキシナフトエ酸のようなヒドロキシカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応させて得ら

る。150℃以上では目的とする短時間硬化が劣る。硬化の容易性、貯蔵安定性の特にすぐれたものを得るためにさらに好ましい融点は、60~120℃である。なお、本発明でいう融点とは、その物質の溶けはじめの温度を示す。測定法はJISK 0064「化学製品の融点測定法」である。

融点が50~150℃の硬化剤として、例えば、単体では、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等の芳香族アミン化合物、あるいは無水フタル酸、無水3-クロルフタル酸、無水4-クロルフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ジメチルコハク酸等の酸無水物化合物、あるいはイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール化合物などが挙げられる。

また、そのほかの例として、次に挙げるエポキシ樹脂用硬化剤(A)、(B)と反応する化合物(B')との組み合わせにより得られる融点50~150℃の反応生成

物でも、表面処理前硬化剤として使用できる。

(A)はエチレンジアミン、ジエトレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン等の脂肪族アミン化合物、あるいはメタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルホルン、ビスアミノメチルジフェニルメタン等の芳香族アミン化合物、あるいは無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水ジメチルコハク酸等のカルボン酸無水物化合物、あるいはアジピン酸ヒドラジド、コハク酸ヒドラジド、セバシン酸ヒドラジド、テレフタル酸ヒドラジド等のヒドラジド化合物、あるいはジシアンジアミド、あるいは2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-ドデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、あるいは

以上有するものがよい。アミノ基活性水素を2個以上有するものとして、例えば、前述の融点が50〜150℃である芳香族アミン化合物、あるいはエチレンジアミンのエポキシ樹脂付加物、ジエトレントリアミンのエポキシ樹脂付加物、トリエチレンテトラミンのエポキシ樹脂付加物、テトラエチレンペンタミンのエポキシ樹脂付加物、ヘキサメチレンジアミンのエポキシ樹脂付加物、ジエチルアミノプロピルアミンのエポキシ樹脂付加物等の脂肪族アミンとエポキシ樹脂の付加物、あるいは脂肪族アミンとジカルボン酸の縮合物等、あるいは脂肪族アミンのトリレンジイソシアネート付加物、脂肪族アミンのヘキサメチレンジイソシアネート付加物等のポリ尿素、あるいはコハク酸ヒドラジド、アジピン酸ヒドラジド、ジシアンジアミド等の変性体が挙げられる。3級アミノ基を1個以上有するものとして、例えば、前述の融点が50〜150℃であるイミダゾール化合物、あるいはイミダゾール化合物とエポキシ樹脂の付加物、イミダゾール化合物のカルボン酸塩のエポキシ樹脂

イミダゾール化合物のカルボン酸塩等が挙げられる。

(B)は、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、テレフタル酸、ダイマー酸等のカルボン酸化合物、あるいはエタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等のスルホン酸化合物、あるいはトリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物、あるいはp-ヒドロキシステレン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。

(A)と(B)との反応は従来公知の一般的合成方法で行なうことができ、融点のコントロールも(A)と(B)の反応量をコントロールすることにより行なわれる。

表面処理前硬化剤として融点が50〜150℃であるなら、適宜上述の硬化剤から選択を行えばよいが、好ましくは表面処理前硬化剤の1分子中にアミノ基活性水素を2個以上有するか、または表面処理前硬化剤の1分子中に3級アミノ基を1個

付加物、あるいはジメチルアミンのエポキシ樹脂付加物、ジエチルアミンのエポキシ樹脂付加物、ジプロピルアミンのエポキシ樹脂付加物、ジ(ヒドロキシメチル)アミンのエポキシ樹脂付加物、ジ(ヒドロキシエチル)アミンのエポキシ樹脂付加物等の2級アミノ基を有する化合物とエポキシ樹脂との付加物等が挙げられる。これら硬化剤の反応は従来公知の一般的合成方法で行なうことができ、融点のコントロールも反応物の反応量をコントロールすることにより行なわれる。

これらの表面処理前硬化剤の中で、硬化の容易性、貯蔵安定性が特にすぐれたものを得るためには、表面処理前硬化剤の1分子中にヒドロキシル基を1個以上有するイミダゾール誘導体であることが特に好ましい。このようなものとしては、イミダゾール化合物、あるいはイミダゾール化合物のカルボン酸塩と、1分子中に1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物との付加物が挙げられる。使用されるイミダゾール化合物として、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチ

ルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等とそのカルボン酸塩が挙げられる。カルボン酸としては、酢酸、乳酸、サリチル酸、安息香酸、アジピン酸、フタル酸、クエン酸、酒石酸、マレイン酸、トリメリット酸等が挙げられる。また、使用されるエポキシ化合物としては、ブチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-キシリルグリシジルエーテル、グリシジルアセテート、グリシジルブチレート、グリシジルヘキソエート、グリシジルベンゾエート等のモノエポキシ化合物、あるいは本発明の第一成分で挙げたエポキシ樹脂がある。すぐれた硬化性、貯蔵安定性を得るためにはイミダゾール化合物として2-メチルイミダゾール、あるいは2-エチル-4-メチルイミダゾールから選ばれた一つもしくはその混合物が好ましく、また、エポキシ化合物としてはビスフェノールAとエピクロルヒドリンを反応して得られ

る容易性等から、好ましくは球状でないものがよい。球状ではない形状を得るためには、機械的粉碎を行えばよい。例えば、ハンマーミル粉碎機、ジェット粉碎機、ボールミル粉碎機等を使用すればよい。

本発明で使用する表面処理剤は、次のようなものを挙げることができる。例えば、酢酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、アジピン酸、コハク酸、フタル酸、テレフタル酸等のカルボン酸化合物、あるいはエタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等のスルホン酸化合物、あるいはフェニルイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物、あるいは塩化アセチル、プロピオン酸塩化物、コハク酸塩化物、アジピン酸塩化物等の酸ハロゲン化合物、あるいは無水酢酸、無水プロピオン酸、無水フタル酸等の酸無水物化合物、あるいはエポキシ基を1個以上有するエポキシ化合物、あるいはp-ヒドロキシステレン樹脂、フェノール樹脂等

るエポキシ樹脂が最も好ましい。

このイミダゾール化合物とエポキシ化合物の付加物の反応は従来公知の一般的方法で行なうことができる。融点のコントロールも、イミダゾール化合物とエポキシ化合物の反応量をコントロールすることにより行なわれる。

本発明に使用される粉末状エポキシ樹脂用硬化剤の粒度は特別に制限するものではないが、粒度が大きすぎる場合硬化性を遅らせたり、硬化物の物性を損なうことがある。好ましくは、平均粒径 50μ 以下であり、これより平均粒径が大きくなると硬化物の物性において、耐薬品性、機械的強度の低下を招く。最適には、 5μ 以下である。

本発明でいう粒度とは、日本粉体工業技術協会編「炭集工学」(昭和57年発刊)の表-4.4中に示される遠心沈降法または沈降法で測定されるストークス径を指すものとする。また、平均粒径は、モード径を指すものとする。

本発明に使用される粉末状エポキシ樹脂用硬化剤の形状は特別に制限するものではないが、硬化

が挙げられる。好ましくは、1分子中イソシアネート基を1個以上有する化合物である。特に好ましくはトリレンジイソシアネート、あるいは4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートから選ばれた一つもしくはその混合物であり、貯蔵安定性、硬化性が非常にすぐれたものが得られる。

本発明において、表面処理前硬化剤に表面処理剤を加えて表面処理する方法としては、例えば、表面処理前硬化剤を溶解することのない溶剤に分散させ、表面処理剤を添加する方法、あるいは表面処理前硬化剤を気流中で流動状態にしておき、表面処理剤を噴霧する方法等がある。

本発明において、表面処理後硬化剤の融点が表面処理前硬化剤の融点に比べて $5\sim 50^{\circ}\text{C}$ 高くすることは、貯蔵安定性及び硬化性の関係から非常に重要なことである。すなわち、表面処理後硬化剤の融点が表面処理前硬化剤の融点に比べて 5°C 以下の場合、硬化性の面では表面処理前後において差はあまりみられないが、目的とする貯蔵安定性の面で表面処理後硬化剤に改良がみられず夏季

使用には耐えられない。表面処理前後の融点差が 50°C 以上の場合、表面処理後硬化剤の貯蔵安定性は非常に良好なものとなるが、硬化性において表面処理前硬化剤と比べ著しく劣ってしまう。この融点の差は、表面処理前硬化剤および表面処理剤の種類あるいはその添加量によりコントロールできる。硬化性、貯蔵安定性から特に好ましい融点差は $10\sim40^{\circ}\text{C}$ である。

本発明において、表面処理剤によつて形成される膜の厚みは、硬化性、貯蔵安定性の面から決定するものであるが、好ましくは $100\sim10000\text{\AA}$ がよい。 100\AA 以下では貯蔵安定性が改良されず、 10000\AA 以上では硬化性において表面処理前硬化剤と比べ著しく劣ってしまう。ここで言う膜の厚みは、表面処理後硬化剤をスライスした後、透過型電子顕微鏡により観察される。硬化性、貯蔵安定性から特に好ましい膜の厚みは、 $200\sim1000\text{\AA}$ である。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、第1成分のエポキシ樹脂に第2成分の表面処理後硬化剤を単に

増量剤、補強剤、充てん剤および顔料等を添加できる。例えば、コールタール、ガラス繊維、アスベスト繊維、けり素繊維、炭素繊維、セルローズ、ポリエチレン粉、ポリプロピレン粉、石英粉、鉱物性けい酸塩、雲母、アスベスト粉、スレート粉、カオリン、酸化アルミニウム三水和物、水酸化アルミニウム、チヨーク粉、石こう、炭酸カルシウム、三酸化アンチモン、ベントン、シリカ、エアロゾル、リトホン、バライト、二酸化チタン、カーボンブラック、グラファイト、酸化鉄、金、アルミニウム粉、鉄粉等を挙げることができ、これらはいずれもその用途に応じ有効に用いられる。

本発明のエポキシ樹脂組成物には、所望によつて有機溶剤、反応性希釈剤、非反応性希釈剤、変性エポキシ樹脂等を添加できる。有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。反応性希釈剤としては、例えば、ブチルグリシジルエーテル、N,N'-ジグリシジル- α -トルイジン、フェニルグリシ

均一に混合することにより得られる。混合量は、硬化性、硬化物性の面から決定されるものであるが、好ましくはエポキシ樹脂100重量部に対して表面処理後硬化剤 $0.1\sim50$ 重量部である。すなわち、 0.1 重量部未満であると十分な硬化性能を得るためには非常に時間を必要とし実用的でない。また、 50 重量部を超える場合エポキシ樹脂と混合した時、配合物の粘度が高くなる、硬化過程における発熱が大となり硬化のコントロールが困難になる等取扱いが煩雑となる。

本発明のエポキシ樹脂組成物には、所望によつて他種硬化剤を併用することができる。例えば、ジシアンジアミド、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、アジピン酸ヒドラジド、セバシン酸ヒドラジド、イソフタル酸ヒドラジド、テレフタル酸ヒドラジド、ジアミノジフェニルスルホン、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂等が挙げられる。

本発明のエポキシ樹脂組成物には、所望によつ

ジルエーテル、スチレンオキサイド、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル等が挙げられる。非反応性希釈剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルアジペート、石油系溶剤等が挙げられる。変性エポキシ樹脂としては、例えば、ウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、アルキド変性エポキシ樹脂等が挙げられる。

[発明の効果]

このようにして得られた本発明のエポキシ樹脂組成物は、常温での貯蔵安定性にすぐれ、かつ従来の1成分型エポキシ樹脂組成物に比べその硬化性が非常に改良され、良好な性能を有する硬化物を与えるものである。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、すぐれた硬化物性を与えるため、広い分野に利用できる。例えば、接着剤関係において自動車分野ではヘッドライト、ガソリンタンクの接着、ボンネットなどの

ヘミングフランジ部の接着、ボデーおよびルーフ部の鋼板の縫合わせ、あるいは電気分野ではスピーカーマグネットの接着、モーターコイルの含浸および接着、テープヘッド、バッテリーの接着、節光灯安定器の接着、あるいは電子分野ではダイボンディング用接着剤等が挙げられる。塗料関係においては、粉体塗料用、あるいは特殊な分野としてソルダーレジストインキ、導電性塗料等が挙げられる。また、電気絶縁材料、積層構造体等にも利用できる。

以下例を挙げて本発明を説明するが、これらの例によつて本発明の範囲を制限されるものではない。例中の「部」は重量部を示す。

実施例1

2-メチルイミダゾールとAER330(旭化成工業製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量185)との付加物(反応モル比2:1)を約20メッシュ程度に粗粉碎した後微粉碎し、平均粒径4μmの表面処理前硬化剤を得た。(微粉碎はジェット粉砕機を使用した。以後断わらない

第1図からわかるように、融点差が5〜50℃である時、硬化性、貯蔵安定性ともにすぐれたエポキシ樹脂組成物を与える。

組成物を作成したエポキシ樹脂をAER33/C(旭化成工業製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量191、加水分解性塩素4000ppm)に替え、貯蔵安定性、硬化性を測定した。その結果を表-1に示す。

表 - 1

	AER33/C *	AER33/L *
硬化性**	120℃/6分	120℃/2分
貯蔵安定性***	50℃/3日	50℃/14日以上

* 配合はエポキシ樹脂100部に対して、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを3部添加した表面処理硬化剤8部である。

** 硬化性はゲルタイムを測定。ゲルタイムは各温度の鉄板上に組成物の5gをのせ、糸ひきがなくなるまでの時間を示す。

*** 貯蔵安定性は各温度において組成物の粘度上昇が2倍以下の期間を示す。

限り微粉碎はジェット粉砕機を使用した。)このものの融点は75℃である。

この表面処理前硬化剤100部をキシレンに分散させ、40℃加熱攪拌下に4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを1〜10部添加し、表面処理後硬化剤を得た。この表面処理後硬化剤をAER33/L100部(旭化成工業製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量190、加水分解性塩素300ppm;以後断わらない限り組成物の作成はこの樹脂を使用)に対して、8部分散させ組成物を得た。

この表面処理後硬化剤の融点、組成物の硬化性、貯蔵安定性と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートとの添加量の結果を第1図に示す。

硬化性はせん断接着強度を測定した。硬化条件140℃/30分、被着体は鉄-鉄である。

貯蔵安定性は、50℃/7日放置後の組成物の粘度倍数を示した。

$$\text{粘度倍数} = \frac{50^\circ\text{C}/7\text{日後の}25^\circ\text{Cでの粘度}}{\text{初期の}25^\circ\text{Cでの粘度}}$$

この表-1の結果から、エポキシ樹脂の加水分解性塩素が硬化性、貯蔵安定性に大きく影響を及ぼすことがわかる。

また、粉碎工程においてジェット粉砕機を用いず、表面処理前硬化剤を一旦溶剤に溶解した後、噴霧乾燥し微粉末品にしたものを使用。このものの平均粒径は3.8μmで、顕微鏡観察によりほぼ完全に球形であることを確認した。

この噴霧乾燥品を同様に4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを3部添加し表面処理後硬化剤を得た。表-2にジェット粉砕品、噴霧乾燥品の表面処理後硬化剤の硬化性、貯蔵安定性を示す。

表 - 2

	噴霧乾燥品 *	ジェット粉砕品 *
硬化性(ゲルタイム)	120℃/5分	120℃/2分
貯蔵安定性	50℃/14日以上	50℃/14日以上

* 配合は、各々の表面処理後硬化剤8部をAER33/Lを100部に分散させたものである。

この表-2の結果から、粉末状の形状が硬化性

に影響を及ぼしていることがわかる。

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの添加量を変化させた時の形成した膜の厚みを、透過型電子顕微鏡により観察した。その結果を表-3に示す。

表 - 3

添加部数	膜の厚み (Å)
1	80 ~ 100
3	300 ~ 500
8	800 ~ 1200

この表-3の結果から、膜の厚みが硬化性、貯蔵安定性に大きく影響を及ぼしていることがわかる。

実施例2

2-エチル-4-メチルイミダゾールとAER 66/ (旭化成工業製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量470)との付加物(反応モル比2:1)を約20メッシュ程度に粗粉碎した後微粉碎し、平均粒径 3.0μ の表面処理前硬化

剤が2倍以下の期間を示す)

実施例3

2-ウンデシルイミダゾールとAER 330 (旭化成工業製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量185)との付加物(反応モル比2:1)を約20メッシュ程度に粗粉碎した後微粉碎し、平均粒径 2.6μ の表面処理前硬化剤を得た。このものの融点は90℃である。

この表面処理前硬化剤100部をトルエン150部に分散させ、40℃加熱攪拌下にフェニルグリシジルエーテル5.0部を添加した。1時間そのまま続け、その後濾過し、減圧乾燥して表面処理された硬化剤を得た。このものの融点は115℃である。

この硬化剤をAER 33/100部に対して、6部分散させて組成物を得た。この組成物を用いて、硬化性、貯蔵安定性を測定した。

硬化性(ゲルタイム)

100℃	10分
120℃	3分

剤を得た。このものの融点は100℃である。

この表面処理前硬化剤100部をキシレン200部に分散させ、50℃加熱攪拌下にコハク酸塩化物4部を添加した。2時間そのまま続け、その後系を減圧しキシレンを除去し、表面処理後硬化剤とした。このものの融点は125℃である。

この硬化剤をAER 33/ (旭化成工業製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量189)100部に対して10部分散させて組成物を得た。この組成物を用いて、硬化性、貯蔵安定性を測定した。

硬化性(ゲルタイム)

100℃	12分
120℃	4分

(ゲルタイムとは各温度の鉄板上に組成物を0.5gのせ、承ひきがなくなるまでの時間を示す)

貯蔵安定性

25℃	6ヵ月
50℃	14日

(貯蔵安定性とは各温度において組成物の粘度上

貯蔵安定性

25℃	6ヵ月
50℃	14日

実施例4

2-フェニルイミダゾールとDEN 43/ (ダウケミカル社製、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量175)との付加物(反応モル比2:1)を約20メッシュ程度に粗粉碎した後微粉碎し、平均粒径 2.5μ の表面処理前硬化剤を得た。このものの融点は105℃である。

この硬化剤100部をヘキサシン250部に分散させ、60℃加熱攪拌下にキシレンジイソシアネートを3部添加した。1時間そのまま続け、その後濾過し、減圧乾燥して表面処理された硬化剤を得た。このものの融点は120℃である。

この硬化剤をAER 33/100部に対して、10部分散させて組成物を得た。この組成物を用いて、硬化性、貯蔵安定性を測定した。

硬化性(ゲルタイム)

100℃	6分
------	----

120℃ 2分

貯蔵安定性

25℃ 3ヵ月

50℃ 7日

実施例5

トリエチレンテトラミンとAER 661との付加物（反応モル比2：1）を約20メッシュ程度に粗粉砕した後微粉砕し、平均粒径3.5μの表面処理前硬化剤を得た。このものの融点は85℃である。

この微粉末硬化剤100部をヘキサソラン200部に分散させ、25℃で攪拌下に4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを3.5部添加した。3時間そのまま続け、その後濾過し、減圧乾燥して表面処理された硬化剤を得た。このものの融点は103℃である。

この硬化剤をAER 331/100部に対して、25部分散させて組成物を得た。この組成物を用いて硬化性、貯蔵安定性を測定した。

硬化性（ゲルタイム）

100℃ 12分

比較例3

実施例4で使用したキシリレンジイソシアネートの添加量を8部にした時、表面処理後硬化剤の融点は160℃であつた。

この硬化剤をAER 331/100部に対して、10部分散させて組成物を得た。この組成物の貯蔵安定性は実施例4と同じレベルであつたが、その硬化性はゲルタイムで100℃/20分と著しく劣つていた。

4 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1における、表面処理後硬化剤の融点、組成物の硬化性、貯蔵安定性と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの添加量との関係を示すグラフである。

120℃ 6分

貯蔵安定性

25℃ 6ヵ月

50℃ 14日

比較例1

実施例2で使用したコハク酸塩化物の添加量を1部にした時、その表面処理後硬化剤の融点は103℃であつた。

この硬化剤をAER 331/100部に対して、10部分散させて組成物を得た。この組成物の貯蔵安定性を測定したところ、50℃では3時間で硬化してしまい、実施例1に比べ著しく劣つていた。

比較例2

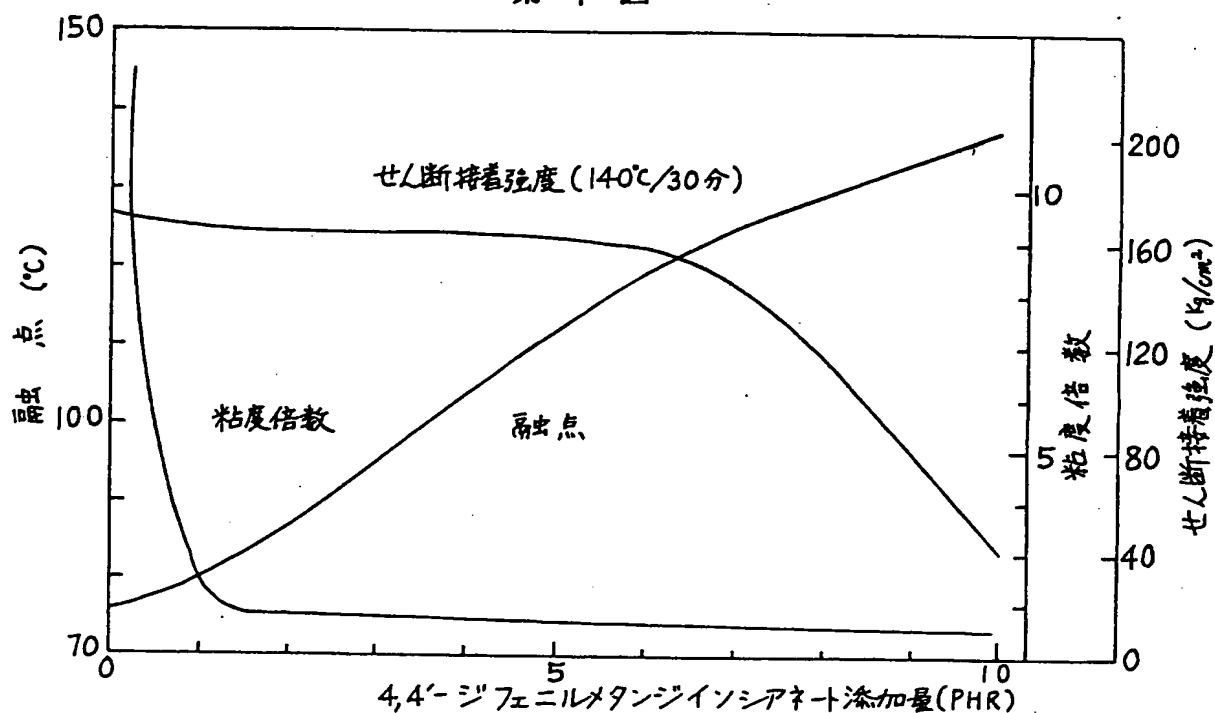
実施例4で使用したキシリレンジイソシアネートの添加量を0.8部にした時、その表面処理後硬化剤の融点は108℃であつた。

この硬化剤をAER 331/100部に対して、10部分散させて組成物を得た。この組成物の貯蔵安定性を測定したところ、50℃では2時間で硬化してしまい、実施例3に比べ著しく劣つていた。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 弁理士 星 野 透

第 1 図



手続補正書 (自発)

昭和60年4月2日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許第29971号

2. 発明の名称 エポキシ樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏名 (名称) (003) 旭化成工業株式会社

代表取締役社長 宮崎 輝

4. 代理人

住所 東京都新宿区四谷3丁目7番地かつ新ビル5B

郵便番号160 電話 03-359-8530

氏名 (7534) 弁護士 星 野

5. 補正命令の日付 なし

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容 (別紙のとおり)

補正の内容

明細書の記載を次のとおり補正する。

(1) 第6頁12行~13行「無水ジメチルコハク酸等の酸無水物化合物、」を

「ジメチル無水コハク酸等のカルボン酸無水物化合物、」と訂正する。

(2) 第7頁11行~14行「無水ジメチルコハク酸等の・・・テレフタル酸ヒドラジド等」を

「ジメチル無水コハク酸等のカルボン酸無水物化合物、あるいはアジピン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド等」と訂正する。

(2) 第9頁14行~15行「コハク酸ヒドラジド、アジピン酸ヒドラジド、」を

「コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、」と訂正する。

(3) 第13頁18行「酸無水物化合物」を「カルボン酸無水物化合物」と訂正する。

(4) 第15頁9行~10行「表面処理剤によって形成される膜の厚みは、」を

「表面処理前化合物に表面処理剤を加えて表面処理することによって、表面処理前化合物の表面に膜が形成される。形成された膜の厚みは、」と訂正する。

(5) 第15頁18行の後19行の前に次の記載を挿入する。

「本発明において、表面処理前化合物と表面処理後化合物の融点差は、表面処理前化合物に膜が形成されることによる見掛けの融点上昇のためであると推定される。」

(6) 第16頁11行～19行「本発明のエポキシ樹脂組成物には、・・・が挙げられる。」を

「本発明のエポキシ樹脂組成物には、所望によって他種硬化剤を併用することができる。例えば、グアニジン化合物、芳香族アミン化合物、カルボン酸無水物化合物、ヒドラジド化合物等がある。使用されるグアニジン化合物としては、ジシアンジアミド、メチルグアニジン、エチルグアニジン、プロピルグアニジン、ブチルグアニジン、ジメチルグアニジン、トリメチルグアニジン、フェニル

グアニジン、ジフェニルグアニジン、トルイルグアニジン等が挙げられる。使用される芳香族アミン化合物としては、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、ジアミノトルエン、ジアミノキシレン、ジアミノジフェニルアミン、ジアミノジフェニル、ビス(3-クロル-4-アミノフェニル)メタン、ジアミノ安息香酸等が挙げられる。使用されるカルボン酸無水物化合物としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水-3-クロルフタル酸、無水-4-クロルフタル酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、無水コハク酸、メチル無水コハク酸、ジメチル無水コハク酸、無水ジクロルコハク酸、メチルナジック酸、ドデシル無水コハク酸、無水クロレンジック酸、無水マレイン酸等が挙げられる。使用されるヒドラジド化合物としては、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、セバシン酸

ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、*p*-オキシ安息香酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、フェニルアミノプロピオン酸ヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド等が挙げられる。又、その他の硬化剤として、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂等が挙げられる。」

と訂正する。

(7) 第20頁6行～7行

「AER331L」を「AERX-2501」と訂正する。

(8) 第20頁9行～10行「：以後断わらない限り組成物の作成はこの樹脂を使用」の記載を削除する。

(9) 第21頁4行「AER331C」を「AERX-2502」と訂正する。

(10) 第21頁表—1の第1行の「AER331C」を「AERX-2502」と、「AER331L」を「AERX-2501」と訂正する。

特許出願人 旭化成工業株式会社
代理人 弁理士 星 野 透